

<ENGLISH TRANSLATION>

JAPAN PATENT OFFICE

PUBLIC PATENT OFFICIAL BULLETIN 1984-189200

No. of invention 1  
Request for examination yet to be applied

---

Surface Cleaning Process Inventor: Hiroo Nakagawa  
Priority No.: 1983-62265 Inventor: Akikazu Baba  
Application: 4/11/1983 5-13 Takada, Ibaragi  
Inventor: Keiichi Takiyama Applicant: Nippon Shokubai Kagaku  
1-2 #C19-101 Aoyamadai 5-1 koureibashi,  
Suita higashi-ku, Osaka  
Agent: Yoshio Yamaguchi

PARTICULARS

1. Name of Invention

Surface cleaning process

2. The Scope of Patent Application

1. The process, whose main component is one of the aqueous dispersion composites (a), (b) and (c) described below, consists of: (1) applying a film-foaming aqueous dispersion composite on the surface of a material; and (2) after drying, peeling off the formed continuous film together with staining material adhered to the surface.

Aqueous Dispersion Composites

(a) An aqueous dispersion composite obtained by a consecutive emulsion polymerization of at least 2 monomer components which consist of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum

and minimum glass transitional temperatures is more than 30 degrees C when each monomer is polymerized.

(b) The mixture of at least 2 aqueous dispersion composites obtained by an emulsion polymerization of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures of each polymer is more than 30 degrees C.

(c) The mixture of the aqueous dispersion composite described in (a) and the mixed aqueous dispersion composite described in (b).

### 3. Detailed Description of Invention

This invention concerns a cleaning process of a stained surface of a material.

Stained materials, such as a dusty window pane, has been hitherto cleaned first by applying water, a cleanser, or solvent, and then dried with a ~~rag~~<sup>A</sup> or a piece of paper; however, it has been difficult to clean the surface completely without repeating the same movements many times.

Applicant has developed a cleaning process (Patent publication 1982-58999), which involves a simple removal of a film which mainly consists of a particular ----- polymer obtained by mixing 1 or 2 kinds of  $\alpha\beta$ -ethylic unsaturated monomers formulated on the surface of a material, whereby a stained surface is instantly and easily cleaned without repetitious movements. However, the subsequent research has discovered certain inconveniences in putting the process into actual use through the said process under some circumstances. For example, when the film is removed after

a relatively long lapse of time, a removal resistance may become somewhat strong, or upon removal the film may become too soft or too fragile according to its temperature.

Inventors, after diligent efforts and experiments to eliminate the inconveniences concerning the said process, have completed the present invention.

Therefore, as applied to a cleaning process of a stained surface of a material, i.e., a creation of a uniform continuous film by applying and drying the composites, and removal of the staining material adhered to the surface by removing the said continuous film, the purpose of the present invention is to provide a process with an aqueous dispersion composite, which: (1) possesses an excellent adhesiveness to a staining material and yet its removal from the surface is relatively easy; and (2) does not alter its removal resistance between the film-forming and the time of removal; and moreover, (3) retains sufficient strength and flexibility within a wide range of temperatures.

In other words, the present invention concerns the cleaning process of a stained surface of a material, consisting mainly of one of the aqueous dispersion composites described below as (a), (b), and (c), in which the composite is applied on a stained surface and dried, and then the staining material adhered to the surface is removed by removing the formed continuous film together with the composite.

#### DESCRIPTION

(a) An aqueous dispersion composite obtained by a consecutive

emulsion polymerization of at least 2 monomer components which consist of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures is more than 30 degrees C when each monomer is polymerized.

(b) The mixture of at least 2 aqueous dispersion composites obtained by an emulsion polymerization of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures of each polymer is more than 30 degrees C.

(c) The mixture of the aqueous dispersion composite described in (a) and the mixed aqueous dispersion composite described in (b).

The present invention uses the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) as described above as a main component.

The monomer component described in (a) is a mixture of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers. The aqueous dispersion composite (a) is most desirable when each monomer component: one which can produce a polymer with the maximum glass transitional temperature; and the other with the minimum glass transitional temperature, is independently more than 10 weight % of the total monomer components.

Furthermore, the glass transitional temperature is described in a formula as follows:

$$Tg = \frac{I}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{T_{gi}}}$$

Tg = glass transitional temp.(K) of a mutual polymer  
W<sub>i</sub> = percentage of each unsaturated monomer which comprises a mutual polymer

$T_{ri}$  = glass transitional temp.(K) of each unsaturated monomer's individual polymer which comprises a mutual polymer  
 $n$  = the number of unsaturated monomers used

For the purpose of the present invention, the unsaturated monomers which are suitable for the aqueous dispersion composite (a), (b), or (c) include: aliphatic unsaturated hydrocarbons such as ethylene, butadiene; halogenated aliphatic unsaturated hydrocarbons such as vinyl chloride; aromatic unsaturated hydrocarbons such as styrene, divinyl benzene; unsaturated carboxylic acids or their esters such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, or their esters; vinyl acetate or other vinyl esters; and allyl alcohol and its organic acid esters; unsaturated nitriles such as acrylonitrile, etc. Although any one or more than two members can be used,  $\alpha\beta$  ethylene unsaturated monomer is desirable. It is more desirable to use the  $\alpha\beta$  ethylene unsaturated monomer whose only reactive group is the unsaturated group, and it is especially desirable to use more than 50 weight % of one or more than two unsaturated monomers the esters of acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, or methacrylonitrile, as compared to the total used unsaturated monomers.

Commonly known emulsifiers can be used for emulsification of the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c). They are: (1) anionic emulsifiers such as aliphatic acid salt, high-grade alcohol sulfuric acid ester salt, alkyl benzene sulphonate, alkyl

naphthalene sulphonate, formalin-condensed naphthalene sulfonic acid, dialkyl sulfo succinic acid ester salt, polyoxyethylene alkyl sulfo succinic acid monoester salt, polyoxyethylene alkyl sulfuric acid ester salt, polyoxyethylene alkyl allyl sulfuric acid ester salt, polyoxyethylene alkyl phosphoric acid ester salt; and (2) non-ionic emulsifiers such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ether, polyoxyethylene aliphatic acid ester, sorbitan aliphatic acid ester, polyoxyethylene sorbitan aliphatic acid ester, oxyethylene-oxypropylene block mutual polymer, and aliphatic acid monoglyceride. Any one or more than two kinds of the aforesaid emulsifiers may be used effectively, and their proper usage is between 0.1 and 10 weight % to the total unsaturated monomers. Additionally, a protective colloid may be used by itself or with an emulsifiers if necessary; moreover, it may be possible to obtain aqueous dispersion composites without using these protective colloids or emulsions according to circumstances.

As catalysts for emulsion polymerization of an unsaturated monomer there are inorganic peroxides such as persulfuric acid ammonium, or hydrogen peroxide, and other radical initiators, and their proper usage is between 0.01 and 3, and more desirably between 0.1 and 1 weight parts to the 100 unsaturated monomer. If it becomes necessary to increase the polymerization speed or to decrease a reactive temperature while using the peroxides, a redox can be made by combining peroxide and metallic compound which produces heavy metal ion in the water of a reducing agent such as

soluble sulphite or ascorbic acid, or sulfuric acid -----.

The temperature for emulsion polymerization varies according to the kind or composition of an unsaturated monomer, or the kind of a catalyst; however, it is usually within the range between 0 and 100 degree C.

The proper amount of water for emulsion polymerization is usually between 300 and 50 weight parts to the 100 unsaturated monomer.

The aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) can be used for this invention as it is, or after adjusting the pH by using a control agent consisting of a base or acid, or combined with other components.

Other than the (a), (b) or (c) composite, there are other substance which can be effectively used as components of aqueous dispersion composites such as an alkaline agent; non-ionic, or ionic (anionic and cationic) surface-active agent; noninflammable solvent such as dichloromethane, trichloroethane, or trichloroethylene; water-soluble solvent such as alcohol, glycol, or glycolic ether, or other organic solvents; adhesion-enhancing agent; drip stopper; flow adjuster; \_\_\_\_\_ ; anticorrosive; bubble fighting agent; remover; \_\_\_\_\_ ; or dyes.

The obtained aqueous dispersion composites can be applied on the surface of a stained material with a brush, spray, roller or by dipping. It forms a uniform continuous film after dried under the normal temperature or by heating. While the formed continuous film shows the adhesiveness toward the staining material, it is easily

removable from the surface. Moreover, the removal resistance does not change according to the length of time lapse between the film-forming and removal, and its removal together with the staining material is very easy since it retains both sufficient strength and adequate flexibility within the wide range of temperature.

We cannot provide a definitive answer to this invention's effective result; however, the one explanation may be that because the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) is of a particular kind, fluidity of the polymer which forms the obtained film is adequately controlled, and that removal resistance does not vary according to the time lapse after the film-forming, and further that the film retains its flexibility and tensile strength within the wide range of temperature because of the existence of a polymer which retains enough movement under the relatively low temperature and high cohesive force at a high temperature.

Next, this invention will be explained in detail by using an application example; however, its application is not limited to this particular example. In addition, a "part" means the part of polymer, and "%" means the polymer %.

#### Example 1

First, there are 7 kinds of unsaturated monomer compounds as shown below. Inside the ( ), a calculated figure of glass transitional temperature of a polymer obtained by polymerizing these compounds is shown.

- (A) Acrylic acid ethyl 10 parts (-22 degree C)
- (B) Acrylic acid ethyl 14.5 parts + acrylonitrile 0.5 parts =

15.0 parts (-19 degree C)

(C) Acrylic acid ethyl 13.9 parts + acrylonitrile 1.1 parts =  
15.0 parts (-15.6 degree C)

(D) Acrylic acid ethyl 13.2 parts + acrylonitrile 1.8 parts =  
15.0 parts (-11.6 degree C)

(E) Acrylic acid ethyl 12.4 parts + acrylonitrile 2.6 parts =  
15.0 parts (-6.7 degree C)

(F) Acrylic acid ethyl 11.3 parts + acrylonitrile 3.7 parts =  
15.0 parts (-0.2 degree C)

(G) Acrylic acid ethyl 9.9 parts + acrylonitrile 5.1 parts =  
15.0 parts (9.7 degree C)

We conducted a nitrogen replacement using 104.5 parts of deionized water and 3.6 parts of polyoxyethylenenonylphenyl sulfuric acid ester ammonium salt in a glass flask equipped with a stirrer, thermometer, \_\_\_\_\_, nitrogen gas blowpipe and backflow cooler. After heating it up to 50 degree C, we added the unsaturated monomer (A) and stirred for 10 minutes at the temperature of 50 degree C. Thereafter, we began the polymerization process by adding 3.0 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of 5 % sulphite hydrogen sodium solution.

10 minutes after the initial polymerization, we continued the polymerization process by adding consecutively the above unsaturated monomer compounds (B), (C), (D), (E), (F), and (G) for 25 minutes each while keeping the temperature at 60 degree C, and at the same time added 5.4 parts of the 5 % sulphite hydrogen

sodium solution for 150 minutes. We continued mixing and stirring at the temperature of 60 degree C for 60 minutes, and upon completion of the polymerization we obtained an aqueous dispersion composite.

Next, the mixture (pH 9) made of 100 parts of the obtained aqueous dispersion composite and 0.9 parts of 28 % ammonium water solution was applied on the dusted window pane with a roller, and then it was dried and removed under the following conditions described in the chart 1. In all cases, it was easily removed and the staining material such as dust on the glass was completely transferred to the film, and as a result the window pane was clean and clear.

#### Comparative example 1

Using the same kind of flask used in the Example 1, we conducted a nitrogen replacement by adding the 104.5 parts of deionized water and 36 parts of polyoxyethylenenonylphenyl sulfuric acid ester ammonium salt. We heated the mixture up to the temperature of 50 degree C, and then added 10 parts out of the 100 parts of the unsaturated monomer compound consisting of combination of an equal amount of all the unsaturated monomers used in the Example 1. Then after mixing and stirring it at the temperature of 50 degree C for 10 minutes, we proceeded with the polymerization by adding 3.0 parts of the 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of the 5 % sulphite hydrogen sodium solution.

We raised the temperature to 60 degree C 10 minutes after the polymerization had begun and added continuously the other 90 parts

of the unsaturated monomer compound and 5.4 parts of the 5 % sulphite hydrogen sodium solution for 150 minutes. Upon completion of the polymerisation process, an aqueous dispersion composite was obtained after mixing and stirring at the temperature of 60 degree C for 60 minutes.

As in the Example 1, the mixture of 100 parts of the obtained aqueous dispersion composite and 0.9 parts of 28 % ammonium water solution was applied on a dusted window pane and dried and removed. The result is shown in the chart 1.

Chart 1 Results of Example 1 and Comparative example 1

Drying condition time/lapse Temp. at removed	Example 1		Comparative example 1	
	immediately after drying	3 days after drying (Same temp.)	immediately after drying	3 days after drying (Same temp.)
5°C x 12 Hours	5°C	○	○	○
20°C x 3 Hours	20°C	○	○	△
40°C x 1 Hour	40°C	○	○	✗

○: Glass surface is cleaned without tearing a film.

△: Film is partially torn. Glass surface is cleaned.

✗: Film is easily torn. Glass surface is difficult to clean .

### Example 2

Using the same kind of a glass flask used in the Example 1, we conducted a nitrogen replacement by adding 135.6 parts of deionized water. After raising the temperature to 50 degree C, we combined 48.0 parts of the mixture which consists of 11.5 parts of methacrylic acid methyl and 36.5 parts of acrylic acid butyl (the

glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is -32 degree C), and the unsaturated monomer emulsion dispersion liquid which was obtained by mixing and stirring 0.48 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 1.92 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether, and 160 parts of deionized water. After we stirred the mixture for 10 minutes, we began the polymerization process by adding 5 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 1.5 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution. 20 minutes after the initial polymerization had begun, we obtained an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid by combining 49.0 parts of the mixture consisting of 17.8 parts of methacrylic acid methyl and 31.2 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is -17 degree C), and 0.49 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 1.96 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 163 parts of deionized water. Keeping the temperature at 60 degree C, we added 15 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution continuously for 10 minutes. After 10 minutes of polymerization at 60 degree C, we further continued polymerisation by adding consecutively 15 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution and an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid obtained by mixing and stirring 48.0 parts of a mixture of 26.0 parts of methacrylic acid methyl and 22.0 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is 8 degree C), 0.48 parts of dodecylbenzene sulfonic acid

sodium, 1.92 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 16.0 parts of deionized water at the temperature of 60 degree C for 40 minutes. After 10 minutes of mixing and stirring at 60 degree C, we obtained an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid by mixing 55.0 parts of the mixture of 35.7 parts of methacrylic acid methyl and 19.3 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is 26 degree C), and 0.55 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 220 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 18.3 parts of deionized water. Keeping the temperature at 60 degree C, we added ---- parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution continuously for 10 minutes and continued polymerization. After mixing and stirring for 60 minutes at the temperature of 50 degree C, we obtained an aqueous dispersion composite.

5 parts of 10 % sodium hydroxide solution and 5 parts of butyl cellosolve as a ----- as well as cleaning facilitator and 3 % hydroxyethyl cellulose solution as a adhesive power enhancer were also added to 100 parts of an aqueous dispersion composite. The obtained aqueous dispersion composite was applied with a roller to a stainless steel board stained with oil and carbide for having being placed around a kitchen stove. The drying and removal were conducted under the same conditions as shown in the chart 1 of the Example 1. In all cases, the stain was easily and completely removed together with the composite. The conditions and results are shown in the chart 2.

#### Comparative example 2

276.6 parts of unsaturated monomer emulsion dispersion liquid was obtained by equally mixing and stirring all the unsaturated monomers listed in the Example 2, an emulsifier, and deionized water, i.e., 91 parts of methacrylic acid methyl, 109 parts of acrylic acid butyl, 2 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 8 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether, and 66.6 parts of deionized water.

In the same kind of glass flask used in the Example 2, 135.6 parts of deionized water was inserted and nitrogen replacement was conducted. At the temperature of 50 degree C, 27.7 out of 276.6 parts of the above mentioned unsaturated monomer emulsion dispersion liquid was added and mixed and stirred for 10 minutes. Subsequently, we proceeded the polymerization process upon adding 5 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution. After 20 minutes into the polymerization process, the remaining 248.9 parts of the above mentioned unsaturated monomer emulsion dispersion liquid and 5.4 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution were added and polymerized for 180 minutes at the temperature of 60 degree C. An aqueous dispersion composite was obtained upon completion of polymerization process after continuously mixing and stirring for 60 minutes at the temperature of 60 degree C.

Under the same condition in the Example 2, after a butyl cellosolve and hydroxyethyl cellulose solution were added, the aqueous dispersion composite was applied on the stained stainless steel board which had been placed around the kitchen stove with a

roller. The results are shown in the following chart 2.

Chart 2 Results of Example 2 and Comparative example 2

Drying condition temp. at removal	Example time lapse	Example 2 immediately after drying	Example 2 3 days after drying (Same temp.)	Comparative example 2 immediately after drying	Comparative example 2 3 days after drying ( Same temp.)
5°C x 12 hours	5°C	O	O	X film fragile	X film fragile
20°C x 3 hours	20°C	O	O	O	△
40°C x 1 hour	40°C	O	O	△	X

O : Stainless steel surface is cleaned without tearing a film.

△ : Film is partially torn. Stainless steel surface is cleaned.

X : Film is easily torn. Stainless steel surface is difficult to clean.

004158240 WPI Acc No: 84-303779/49

XRAM Acc No: C84-129463

Cleaning surface of material by applying film-forming aq. dispersion compsn., drying and peeling off film

Patent Assignee: (JAPC) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 59189200	A	841026	8449	(Basic)
JP 88040480	B	880811	8836	

Priority Data (CC No Date): JP 8362265 (830411)

Abstract (Basic): JP 59189200

Process comprises (a) applying a film aq. dispersion compsn. on the surface of the material, (b) forming drying the compsn.; and (c) peeling off the pbtd. continuous film together with staining material adhered to the surface of the material.

Aq. dispersion compsn. comprises (a) aq. dispersion prep'd. by the consecutive emulsion polymerisation of at least 2 radically polymerisable unsatd. monomer by selecting the monomers such that the difference between the max. Tg and the min Tg of polymers obtd. by polymerising each monomer alone is at least 30 deg.C; (b) a mixture of at least 2 aq. dispersions obtd. each by the emulsion polymerisation of at least 2 radically polymerisable unsatd. monomers where the difference between the max. Tg and the min Tg of polymers contained in each aq. dispersion is at least 30 deg.C, or (c) an aq. dispersion obtd. by mixing the aq. dispersion (a) and (b).

Suitable unsatd. monomers include aliphatic unsatd. hydrocarbons such as ethylene, butadiene, etc., aromatic unsatd. hydrocarbons, such as styrene, divinyl benzene, etc., unsatd. carboxylic acids or their esters such as acrylic acid, maleic acid, or their esters, vinyl acetate, or other vinyl esters, allyl alcohol and its organic acid esters unsatd. nitriles such as acrylonitrole, vinyl ethers, etc.

USE/ADVANTAGE - Continuous film obtd. by applying the prod. to the surface of a material (e.g. glass plate) has superior adhesive property to staining materials and simultaneously a moderate peelability from the surface of the material to be cleaned. The peeling strength of the film is maintained at almost a fixed value for a range of time from film-formation up to peeling. The strength of the film is held sufficiently high without deterioration of its moderate softness. @ (6pp Dwg.No.0/0)@

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-189200

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 11 D 17/00

識別記号

府内整理番号  
6660-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 物体表面の清浄化法

⑮ 特願 昭58-62265

⑯ 出願 昭58(1983)4月11日

⑰ 発明者 滝山慶一  
吹田市青山台1丁目2番C19棟  
101号

⑱ 発明者 中川浩夫

茨木市高田町5番13号

⑲ 発明者 馬場明和

茨木市藤の里1丁目8番511号

⑳ 出願人 日本触媒化学工業株式会社  
大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉑ 代理人 山口剛男

明細書

1. 発明の名称

物体表面の清浄化法

2. 特許請求の範囲

1. 物体表面に皮膜形成可能な水性分散体組成物を塗布、乾燥し、得られた遮蔽皮膜を剥離して物体表面に付着している汚れ物質を同様除去するにあたり、該水性分散体が下記(a)、(b)および(c)項に示した水性分散体のうちのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする物体表面の清浄化法。

(記)

(a) ラジカル重合可能な不飽和单量体の1種または2種以上からなる単量体成分の2種以上を逐次乳化重合させたものであつて、該単量体成分のそれぞれを重合させた場合に得られる重合体のガラス転移温度のうち最高のものと最低のものとの差が30℃以上である水性分散体。

(b) ラジカル重合可能な不飽和单量体の1種

または2種以上を乳化重合して得た水性分散体の2種以上を混合したものであつて、該水性分散体のそれぞれに含まれる重合体のガラス転移温度のうち最高のものと最低のものとの差が30℃以上である混合系の水性分散体。

(c) (a)項で示した水性分散体と(b)項で示した混合系の水性分散体とを混合して得られる水性分散体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、汚れ物質が付着した物体表面を清浄にする方法に関するものである。

汚れ物質の付着した物体、例えば窓ガラスなどのガラス表面に付着した塵芥などを除去する場合、従来の方法では水洗い、洗剤洗いあるいは浴剤洗いなどをしない、その後雑巾拭き、紙拭きなどの操作を行なつてガラス表面を清浄にしているが、この方法では頻度にもわたつて同じ操作を繰り返さなければ、汚れ物質および拭き跡を完全に除去することは困難であり、多くの労力を費やしている

のが普通である。

本出願人は、汚れ物質の付着した物体表面を清浄にするに際して、従来後の複雑な操作を避過したり、多くの労力を要することなく、一挙に、しかも簡単な操作で、しかも短時のうちに行なうべく物体表面の初清化方法として、物体表面に形成せしめた。アーネチレン性不飽和单量体の1種または2種以上を組合して得られる特定の熱可塑性重合体を主成分とする皮膜を、單に消滅するという方法(特公昭57-58999)を研究し、提案した。しかし、その後の研究により該方法を実施する際、場合によつては若干の不都合な点を生じ得ることが明らかになつた。かかる不都合な点とは、例えば該方法による皮膜を比較的長時間後に剥離する際、剥離抵抗が若干大きくなることがあること、剥離する際の皮膜の温度の高低によって皮膜が柔軟すぎたり、若干硬くなることがあること等である。

本発明者らは、該方法におけるかかる不都合な点を解消すべく試験検討の結果、本発明を完成す

るに至つた。

従つて本発明の目的は、汚れ物質の付着した物体の表面に適布・乾燥することにより均一な連続皮膜を形成し、該連続皮膜を剥離して物体表面に付着している汚れ物質を剥離除去する方法において、汚れ物質に対しては良好な粘着性を有するが、物体表面に対しては適度の剥離性を有し、しかもこの時の剥離抵抗が皮膜形成後から剥離までの時間によつて変化せず、かつ広い温度範囲において充分な柔軟と適度の堅軟性を有して使用可能な不性分散体を用いる物体表面を清浄にする方法を提供することにある。

即ち本発明は、物体表面に皮膜形成可能な水性分散体組成物を液布・乾燥し、得られた連続皮膜を剥離して物体表面に付着している汚れ物質を剥離除去するにあたり、該水性分散体が下記(a)、(b)および(c)項に示した水性分散体のうちのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする物体表面の清浄化法に関するものである。

#### (記)

- (a) ラジカル重合可能な不飽和单量体の1種または2種以上からなる单量体成分の2種以上を逐次乳化重合させたものであつて、該单量体成分のそれぞれを重合させた場合に得られる重合体のガラス転移温度のうち最高のものと最低のものとの差が30℃以上である水性分散体。
- (b) ラジカル重合可能な不飽和单量体の1種または2種以上を乳化重合して得た水性分散体の2種以上を混合したものであつて、該水性分散体のそれぞれに含まれる重合体のガラス転移温度のうち最高のものと最低のものとの差が30℃以上である混合系の水性分散体。
- (c) (a)項で示した水性分散体と(b)項で示した混合系の水性分散体とを混合して得られる水性分散体。

本発明で用いられる水性分散体組成物は、前述の通り水性分散体(a)、水性分散体(b)および水性分散体(c)のいずれかを主成分とするものである。

水性分散体(a)で云う单量体成分とは、ラジカル重合可能な不飽和单量体の1種または2種以上の混合物である。そして、水性分散体(a)の中でも特に好ましいのは、最高のガラス転移温度の重合体が得られる单量体成分と最低のガラス転移温度の重合体が得られる单量体成分とが、全单量体成分の合計量に対して、いずれもが10重量%以上である場合である。

尚、本明細書で云うガラス転移温度は、次の式で示されるものである。

$$T_g = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{T_{gi}}}$$

但し、  $T_g$ : 共重合体のガラス転移温度(°K)

$w_i$ : 共重合体を構成する各不飽和单量体の重量分率

$T_{gi}$ : 共重合体を構成する各不飽和单量体の単独重合体のガラス転移温度(°K)

$n$ : 使用する不飽和单量体の数

使用する全不飽和單體に対して 0.1 倍量以上、  
使用することが好ましい。

本発明に於ける水性分散体 (a), (b) または (c) を  
用いる乳化剤には、従来公知の乳化剤を用いるこ  
とができる。例えば陰イオン性乳化剤として脂肪  
酸塩、高級アルコール硫酸エスチル塩、アルキル  
ベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスル  
ホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合  
物、ジアルキルスルホカク酸エスチル塩、ボリ  
オキシエチレンアルキルスルホカク酸モノエス  
チル塩、ボリオキシエチレンアルキルアリール酸  
エスチル塩、ボリオキシエチレンアルキルリン酸エ  
スチル塩等；非イオン性乳化剤としてボリオキシ  
エチレンアルキルエーテル、ボリオキシエチレン  
アルキルアリールエーテル、ボリオキシエチレン  
脂肪酸エスチル、ソルビタン脂肪酸エスチル、ボ  
リオキシエチレンソルビタン脂肪酸エスチル、オ  
キシエチレンオキシプロビレンブロブク共重合体  
、脂肪酸モノグリセライド等を挙げることができる。

本発明に於て、水性分散体 (a), (b) または (c)  
に使用し得る不飽和單體としては、例えばエチ  
レン、アクリレン等の脂肪族不飽和酸化水素類；  
塩化ビニル等の脂肪族不飽和酸化水素類のハロゲ  
ン置換体；ステレン、リビニルベンゼン等の芳香  
族不飽和酸化水素類；アクリル酸、メタクリル酸  
、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの  
エスチル類；醇酸ビニル等のビニルエスチル類；  
ビニルエーテル類；アリルアルコール及びその各  
種有機酸とのエスチル類や各種アルコールとのエ  
ーテル類；アクリロニトリル等の不飽和シアン化  
合物等を挙げることができ。これらの中から選ば  
れる 1 種または 2 種以上を使用することができる  
が、これら不飽和單體の中では、α, β-エチレン性不飽和  
單體を用いることが好ましい。更に好ましくは、使用する α, β-エチレン性不飽和  
單體が不飽和基以外の反応性基を有しないもの  
であり、特にアクリル酸エスチル類、メタクリル  
酸エスチル類、アクリロニトリルおよびメタクリ  
ロニトリルから選ばれる 1 種または 2 種以上を、

る。そしてかかる乳化剤の群から選ばれた 1 種または 2 種以上を有効に使用することができ、その  
使用量は全不飽和單體に対して 0.1~1.0 倍量の範  
囲とするのが好ましい。尚、必要に応じ保険  
コロイド剤を単独又は乳化剤と共に使用すること  
もでき、更に、場合によつてはこれら乳化剤と保  
険コロイド剤を全く使用せずに重合性水性分散を  
を得ることもできる。

不飽和單體を乳化重合させるための重合触媒  
としては、過酸化アンモニウムや過酸化水素等の  
無機の過酸化物；1-ブチルハイドロバーオキシ  
ド等の有機の過酸化物；その他のラジカル生成性  
重合開始剤等を使用することができ、その使用量  
は不飽和單體 1.0~10.0 倍量部に対して 0.01~3 倍  
量部、好ましくは 0.1~1 倍量部の比率である。過  
酸化物を使用する場合に、重合速度を増大させたり  
反応温度を低下させる必要があれば、可溶性強  
酸性塩やアスコルビン酸等の還元剤あるいは弱  
酸性の水中で由金性イオンを発生する金属性  
化合物を触媒物と組合せてレドックス系とするこ

とができる。

乳化重合の温度は、不飽和單體の種類や組成  
及び重合触媒の種類等により適宜選択されるが、  
通常 0~100°C の範囲である。

乳化重合時の水の量は、通常不飽和單體 100  
重量部に対し 300~500 重量部の比率である。

水性分散体 (a), (b) あるいは (c) はそのまままで、  
あるいは必要に応じて堿基や酸からなる pH 調節  
剤を添加して pH を任意の範囲に調節した後に、そ  
れを出で、あるいは他の成分と混合して本発明の  
水性分散体組成物として有効に使用することができる。

水性分散体 (a), (b) あるいは (c) の他に水性分  
散体組成物の成分として用いられるものとしては、  
例えば、水性分散体 (a), (b) や (c) 以外の水  
性分散体；アルカリ剤；陰イオン性、非イオン性  
あるいは陽性イオン性の界面活性剤；ジクロロエ  
タン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン等  
の不溶性溶剂；アルコール類、グリコール類、グ  
リコールエーテル類の水溶性溶剤あるいは他の

有機溶剤；塗料；タレ防止剤；焼れ抑制剤；可塑剤；防錆剤；消泡剤；潤滑剤；固形あるいは液体等を有効に使用することができる。

このようにして得られた水性分散体組成物は、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装あるいは浸漬塗装等の方法によって汚れ物質の付着した物体の表面に施布することができる。そして常温下あるいは加熱下に乾燥せねば均一な逆成皮膜を形成する。形成された逆成皮膜は汚れ物質に対しては良好な粘着性を有するが、物體表面に対しては適度の潤滑性を有し、しかもこの時の潤滑抵抗が皮膜形成後から剥離までの時間の長短によつて変化せず、潤滑に際しては広い温度範囲において充分な強度と適度の柔軟性とを有しており、極めて容易に汚れ物質を同時に除去することができるものである。

本発明の方法によりかかる作用効果を得られる理由については、断定することはできないが、水性分散体組成物の主成分である水性分散体(a), (b)あるいは(c)が特定のものであることから、

得られる皮膜を成す混合体の潤滑性が通常に抑制され、潤滑抵抗が皮膜形成後の時間によつて変化せず、また比較的低温下においても充分に潤滑し得る混合体が存在しかつ比較的高温下においても高い潤滑力を有する混合体が存在するため広い温度範囲にわたつて皮膜が適度の柔軟性と引張り強度とを保ち得ることによるものと推察される。

次に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の部は東洋語を示し、 $\oplus$ は重量を示すものとする。

#### 実施例1

まず以下に示す1種類の不飽和单量体混合物を調製した。( )内には当該混合物の共重合によつて得られる混合体のガラス転移温度の計算値を示す。

Ⓐ：アクリル酸エチル単独 1.0 部 (-22°C)

Ⓑ：アクリル酸エチル 1.4.5 部とアクリロニトリル  
0.5 部 計 1.5.0 部 (-19°C)

Ⓒ：アクリル酸エチル 1.3.9 部とアクリロニトリル  
0.6 部 計 1.3.5 部 (-15°C)

Ⓐ, Ⓑ, Ⓒ, Ⓓ, ⒻおよびⒹをこの順にそれぞれ25分毎ずつ連続的に添加し、この間15.0分たわたり同時に亞硫酸水素ナトリウムの5.0水浴液5.4部を連続的に添加して乳化重合を進行させた。ついで50°Cで60分間混合操作を続けて重合を完結させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体を0.0部に對し2.8アンモニア水0.9部を加えてpHを9としたものを水性分散体組成物として、清、次の付着した空ガラスローラーで表面し、表1に示す種々の条件下で乾燥および熟成を行つた。いずれの場合も皮膜が脱落するようではなく、容易に剥離でき、空ガラス面に付着していた歯、他の汚れ物質は完全に逆成膜に移行しており、くもりのない透明なガラス面が得られた。

#### 比較例1

実施例1で用いたのと同じガラス製フラスコに脱イオン水104.5部およびボリオキシエチレンノニルフェニル酸ジエチルアンモニウム塩3.6部を仕込み、空素置換を行つた。いずれの場合も皮膜が脱落するようではなく、容易に剥離でき、空ガラス面に付着していた歯、他の汚れ物質は完全に逆成膜に移行しており、くもりのない透明なガラス面が得られた。

1.1部 計 1.5.0 部 (-15.6°C)

Ⓐ：アクリル酸エチル 1.3.2 部とアクリロニトリル  
1.8 部 計 1.5.0 部 (-11.6°C)

Ⓑ：アクリル酸エチル 1.2.4 部とアクリロニトリル  
2.6 部 計 1.5.0 部 (-6.7°C)

Ⓒ：アクリル酸エチル 1.1.3 部とアクリロニトリル  
3.7 部 計 1.5.0 部 (-0.2°C)

Ⓓ：アクリル酸エチル 9.9 部とアクリロニトリル  
5.1 部 計 1.5.0 部 (9.7°C)

攪拌機、温度計、滴下ロート、密閉ガス吹込口及び還流冷却器を備えたガラス製フラスコに脱イオン水104.5部およびボリオキシエチレンノニルフェニル酸ジエチルアンモニウム塩3.6部を仕込み、空素置換を行つた。ついで50°Cに昇温し、上記の不飽和单量体Ⓐを添加して50°Cで10分間混合操作を行つた後、過酸化アンモニウムの20%水溶液3.0部および亞硫酸水素ナトリウムの5%水溶液0.6部を追加して重合を開始させた。

重合が開始してから10分後より、反応温度を60°Cにて保ちながら上記の不飽和单量体組成物Ⓑ

表1 実験例1および比較例1における試験結果

反応条件の組合せ、時間	実験例1		比較例1	
	乾燥直後 乾燥度量(乾燥度量 で割算)	乾燥3日後 乾燥度量(乾燥度量 で割算)	乾燥直後 乾燥度量(乾燥度量 で割算)	乾燥3日後 乾燥度量(乾燥度量 で割算)
50°C×12 時間	○	○	○	○
20°C×3 時間	○	○	○	△
40°C×1 時間	○	○	△	×

○:皮膜が破断することなく容易に全面を剥離でき、ガラス板が清浄になる。

△:皮膜が一部破断する。剥離された部分のガラス板は清浄。

×:皮膜が破断し易く、剥離が困難。

#### 実験例2

実験例1で用いたのと同様のガラス板フラスコに脱イオン水13.5.6部を仕込み、室温攪拌を行つた。ついで50°Cに昇温し、メタクリル酸メチル11.5部とアクリル酸ブチル36.5部との混合物(この混合物の共重合により得られる高分子のガラス転移温度の計算値は-17°C)49.0部にドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンノニルエニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和单量体乳化分散液及び蒸留水塩ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、試験温度を60°Cに保ちながらそれぞれ10分に亘わたり連続的に加えて乳化重合を開始させた。ついで60°Cで10分間重合を行なわせた。

試験温度の計算値は-32°C(48.0部にドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンノニルエニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和单量体乳化分散液を脱イオン水塩ナトリウムの2.0%水溶液5部と蒸留水塩ナトリウムの1.0%水溶液1.5部とを添加して重合を開始させた。重合が開始してから10分後より、メタクリル酸メチル17.8部とアクリル酸ブチル31.2部との混合物(この混合物の共重合により得られる高分子のガラス転移温度の計算値は-17°C)49.0部にドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンノニルエニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和单量体乳化分散液及び蒸留水塩ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、試験温度を60°Cに保ちながらそれぞれ10分に亘わたり連続的に加えて乳化重合を開始させた。ついで60°Cで10分間重合を行なわせた。

後、メタクリル酸メチル26.0部とアクリル酸ブチル22.0部との混合物(この混合物の共重合により得られる高分子のガラス転移温度の計算値は8°C)48.0部にドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム0.46部、ポリオキシエチレンノニルエニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和单量体乳化分散液及び蒸留水塩ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、試験温度を60°Cに保ちながらそれぞれ10分に亘わたり連続的に加えて乳化重合を開始させた。ついで60°Cで10分間混合攪拌を行なつた後、メタクリル酸メチル35.7部とアクリル酸ブチル19.3部との混合物(この混合物の共重合により得られる高分子のガラス転移温度の計算値は2.6°C)55.0部にドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム0.55部、ポリオキシエチレンノニルエニルエーテル22.0部および脱イオン水18.3部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和单量体乳化分散液及び蒸留水塩ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、試験温度を60°Cに保ちながらそれぞれ10分に亘わたり連続的に加えて乳化重合を開始させた。ついで60°Cで10分間重合を行なわせた。

を用一に混合操作して得た不斬和乳化分散体見付けられ、測定の結果アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム100部、ドクシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、メリオキシエチレンノエルノエーテルエーテル8部および脱イオン水66部からなる不斬和乳化分散液を調製した。

実施例2で用いたのと同様のガラス製フランジ脱イオン水138.6部を仕込み、混合操作を行つた。ついで50℃で搅拌し、上記に示した不斬和乳化分散液278.6部の内27.7部を添加し、50℃で10分間混合操作を行つた。その後、硫酸アンモニウムの20%水溶液5部と硫酸水素ナトリウムの10%水溶液0.6部を添加して混合を開始させた。混合が開始してから20分後より、上記に示した不斬和乳化分散液の残り248.9部および硫酸水素ナトリウムの10%水溶液5.4部を、反応温度を60℃に保ちながらそれぞれ180分にわたり連続的に添加して乳化混合を進行させた。ついで60℃で60分間混合操作を設けて混合を完結させ、水性分散体を得た。

十九秒40分にわたり連続的に添加して混合を進行させた。ついで60℃で60分間混合操作を設けて混合を完結させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体100部に対して水酸化ナトリウム1.0%水溶液5部を添加し、逆流搅拌用および混合用攪拌剤としてアカルセロソルブ5部および増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースの3%水溶液を添加し、水性分散体組成物とした。得られた水性分散体組成物を、厨房の周囲に設置されて油汚れや炭化汚れの付着したステンレス製機板にローラーを用いて散布した。乾燥及び剥離時の条件は実施例1において表1に示したと同じ条件でそれぞれ行い、剥離の容易さ及びステンレス製機面の清浄化の程度を調べた。いずれの部分も初めて容易に剥離でき、しかもステンレス製機面に付着していたすべての汚れが完全に除去された。これらの条件および結果を表2に示す。

#### 比較例2

実施例2で水性分散体を調製するために用いたすべての不斬和乳化分散体、乳化剤および脱イオン水

得られた水性分散体を、実施例2において示したのと同じ条件でアカルセロソルブおよびヒドロキシエチルセルロースを添加し、水性分散体組成物となし、実施例2の場合と同じく厨房の周囲に設置され、油汚れや炭化汚れの付着したステンレス製機板にローラーを用いて散布し、表2に示した乾燥および剥離条件で評価試験を行つた。

結果を表2にまとめる。

表2. 実施例2および比較例2における評価

#### 試験結果

剥離までの時間 乾燥条件の温度	実施例2		比較例2	
	乾燥直後	乾燥3日後 (乾燥直後 で放置)	乾燥直後 (乾燥直後 で放置)	乾燥3日後 (乾燥直後 で放置)
5℃×12時間	5℃	○	○	(皮膜が 弱い) △
20℃×3時間	20℃	○	○	△
40℃×1時間	40℃	○	○	△ ×

○：皮膜が破断することなく容易に全面を剥離でき、ステンレス面が清浄になる。

△：皮膜が一部破断する。剥離された部分のステンレス面は清浄。

×：皮膜が破断し易く剥離が困難。